

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09D 151/08 // (C09D 151/08) C09D 133:06)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/22615</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1992 (23.12.92)</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01100</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 1992 (19.05.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 19 857.3 17. Juni 1991 (17.06.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE/ DE); Glasurit Straße 1, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ENGELKE, Stephan [DE/DE]; Breuerweg 20, D-5600 Wuppertal 1 (DE). BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Eichendorffstra- ße 41, D-4400 Münster (DE). ROTTER, Olaf [DE/DE]; Droste-Hülshoff-Straße 28, D-4416 Everswinkel (DE). HOLST, Andreas [DE/DE]; Albersloher Weg 609, D- 4400 Münster (DE).</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF LACKE + FARBEN AG; Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (eu- ropäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </div> </div>		
<p>(54) Title: COATING BASED ON POLYMERS CONTAINING CARBOXYL GROUPS AND EPOXY RESINS</p> <p>(54) Bezeichnung: ÜBERZUGSMITTEL AUF DER BASIS VON CARBOXYLGRUPPENHALTIGEN POLYMEREN UND EPOXIDHARZEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The object of the present invention is a coating material containing: (A) at least one acrylate copolymer A) containing carboxyl groups obtainable by solution polymerisation using less than 5 wt. % in relation to the total weight of the monomers used to produce the copolymer (A) of one or more polysiloxane macromonomers a₁ with a number average molecular weight of 1000 to 40000 and an average of 0.5 to 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule; and/or B) at least one acrylate copolymer (B) containing epoxy groups obtainable by solution polymerisation using less than 5 wt. %, related to the total weight of the monomers used to produce the copolymer (B) of one or more polysiloxane macromonomers a₁ and a number average molecular weight of 1000 to 40000 and an average of 0.5 to 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule; C) possibly one or more further addition and/or condensation resins containing carboxyl groups; and D) possibly one or more other epoxy resins.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Überzugsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül, und/oder B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁ und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül, C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

1

5

10 Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppen-
haltigen Polymeren und Epoxidharzen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Über-
zugsmittel, die als Bindemittel mindestens ein
carboxylgruppenhaltiges Polymer und als Härter
15 mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als
einer Epoxidgruppe pro Molekül enthalten.
Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Ver-
fahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel sowie
deren Verwendung und Verfahren zum Beschichten von
20 Substraten.

Insbesondere an Überzugsmittel, die im Bereich der
Autoreparaturlackierung eingesetzt werden, werden
25 sehr hohe Qualitätsansprüche gestellt. So müssen
diese Überzugsmittel bei niedrigen Temperaturen
($\leq 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $\leq 80^{\circ}\text{C}$) aushärtbar sein und
dabei bereits nach weniger als 7 h staubtrocken
und klebfrei sein. Ferner ist eine gute Lösemit-
30 telbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Abkleb-
festigkeit, Vergilbungsbeständigkeit, Schleifbar-
keit und niedrige Eigenfarbe der resultierenden
Beschichtungen gefordert. Darüber hinaus müssen
die Beschichtungen überlackierbar sein, um so zu

35

1 gewährleisten, daß auch Lackschäden im angrenzen-
den Bereich und im Bereich der Reparaturlackierung
ausgebessert werden können.

5 Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppen-
haltigen Acrylatcopolymerisaten und Epoxidharzen,
die auch für den Bereich der Autoreparaturlackie-
rung verwendet werden, sind seit langem bekannt
10 und beispielsweise in der EP-B-51 275,
EP-A-123793, DE-OS 26 35 177, JP-OS 76 338/77,
WO 87/02041 und der WO 89/08132 beschrieben. Diese
bekannten Überzugsmittel weisen jedoch nur eine
geringe Witterungsstabilität und einen niedrigen
15 Oberflächenslip sowie dadurch bedingt eine
schlechte Chemikalienfestigkeit der resultierenden
Beschichtungen auf. Außerdem treten Verträglich-
keitsprobleme zwischen den carboxylgruppenhaltigen
Acrylatcopolymerisaten und einigen Epoxidharzen
20 auf.

Ferner sind aus der EP-A 358153 Überzugsmittel für
die Beschichtung von Automobilen bekannt, die ent-
weder a) ein Copolymer, das unter Verwendung von
25 Polysiloxanmakromonomeren mit mindestens zwei
funktionellen Gruppen pro Molekül und von epoxid-
gruppenhaltigen Vinylmonomeren erhältlich ist,
oder b) eine Mischung aus einem Polymer (1) auf
der Basis von Polysiloxanmakromonomeren mit minde-
30 stens zwei funktionellen Gruppen und einem Polymer
(2) auf der Basis von epoxidgruppenhaltigen Vinyl-
monomeren enthalten. Ferner enthalten diese Über-
zugsmittel eine Aluminium-Chelatverbindung
und/oder eine Titan-Chelatverbindung und/oder eine

35

1 Zirkon-Chelatverbindung als Härter.

Da die funktionellen Gruppen der Polysiloxanmakro-
monomeren mit zur Vernetzung der Überzugsmittel

5 beitragen, ist ein sehr hoher Anteil dieses Poly-
siloxanmakromonomers in dem Copolymer erforder-

lich, um eine ausreichende Vernetzung zu gewähr-
leisten. Eine Vernetzung der Überzugsmittel durch

eine Carboxi-Epoxi-Reaktion ist dagegen in der

10 EP-A-358153 nicht beschrieben. Diese aus der

EP-A-358153 bekannten feuchtigkeitshärtenden Über-
zugsmittel weisen ferner den Nachteil einer gerin-

geren Lagerstabilität bei angebrochenen Gebinden

sowie höhere Herstellkosten der Überzugsmittel

15 auf.

Weiterhin sind aus der DE-OS 38 39 215 feuchtig-
keitshärtende Überzugsmittel bekannt, die als Bin-
demittel ein Harz enthalten, das erhältlich ist

20 durch Polymerisation eines Alkoxisi-

lan-enhaltenden Vinylmonomeren und/oder eines

Polysiloxanmakromonomeren mit einem epoxidgruppen-
haltigem Vinylmonomeren in Gegenwart eines

carboxylgruppenhaltigen Harzes. Als Härter enthal-

25 ten diese Überzugsmittel wiederum eine Chelatver-
bindung.

Weiterhin ist aus der JP-OS 2163177 ein Überzugs-

30 mittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen

Acrylatcopolymerisaten und Polyisocyanaten be-

kannt, das insbesondere als Bautenanstrichmittel

eingesetzt wird. Die Beschichtungen zeichnen sich

dabei durch eine verbesserte Witterungsstabilität

35

- 1 aus, die durch Einpolymerisieren von 0,5 bis
15 Gew.-% eines Polysiloxanmakromonomers in das
hydroxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat er-
5 zielt wird. Auch aus der US-PS 4,754,014 ist es
bekannt, die Witterungsbeständigkeit von Überzugs-
mitteln auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen
Acrylatcopolymerisaten durch Modifizierung mit
Polysiloxanmakromonomeren zu verbessern. Überzugs-
10 mittel auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen
Acrylatcopolymerisaten und Epoxidharzen sind in
der JP-OS 2163177 und der US-PS 4,754,014 jedoch
nicht beschrieben.
- 15 Aus der EP-B 175 092 ist es bekannt, daß die Ver-
laufseigenschaften sowie die Gleitfähigkeit und
Kratzfestigkeit von Beschichtungen dadurch verbes-
sert werden können, daß den Überzugsmitteln poly-
ethergruppenfreie, polyestermodifizierte Siloxane
20 zugesetzt werden. Der Einsatz von polymerisierba-
ren, ethylenisch ungesättigten Polysiloxanmakro-
monomeren zur Modifizierung von Bindemitteln auf
der Basis von Acrylatcopolymerisaten ist in der
EP-B 175092 nicht beschrieben.
- 25 Schließlich sind aus der EP-A-212 457 Überzugsmit-
tel auf der Basis epoxifunktionellen Polymeren und
carboxylgruppenhaltigen Polymeren bekannt, die
sich insbesondere für die Metallic-Mehrschicht-
lackierung eignen. Sowohl das epoxidgruppenhaltige
30 Polymer als auch das carboxylgruppenhaltige Poly-
mer können durch den Einsatz von silanfunktionel-
len Monomeren, wie z.B. γ -Methacryloxypropyltri-
methoxisilan oder Mercaptopropyltrimethoxisilan,

35

1 modifiziert werden. Alternativ können den Über-
zugsmitteln auch silangruppenhaltige Verbindungen,
wie z.B. Methyltrimethoxisilan, direkt zugegeben
5 werden. In der EP-A-212 457 sind aber keine Anga-
ben über geeignete Einsatzmengen der Silankompo-
nenten enthalten. Ferner findet sich auch kein
Hinweis auf den Einsatz von Polysiloxanmakromono-
meren. Diese aus der EP-A-212 457 bekannten
10 Überzugsmittel weisen nur eine geringe Verbesse-
rung der Oberflächeneigenschaften der resultieren-
den Beschichtungen, wie z.B. Wasser- und
Chemikalienabweisung, auf.

15 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe
zugrunde, Überzugsmittel auf der Basis von
carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und
Epoxidharzen zur Verfügung zu stellen, die zu
überlackierbaren Beschichtungen mit einer guten
20 Witterungsbeständigkeit, einer guten Lösemit-
tel- und Chemikalienbeständigkeit sowie einem
guten Decklackstand und ausreichender Kratzfestig-
keit führen. Um für den Bereich der Autoreparatur-
lackierung einsetzbar zu sein, sollten die Über-
25 zugsmittel ferner bei niedrigen Temperaturen härt-
bar sein und dabei bereits nach möglichst kurzer
Zeit zu staubtrockenen und klebfreien Oberflächen
führen. Weiterhin sollten die Überzugsmittel
schleifbar sein, eine Überlackierbarkeit auch ohne
30 Anschleifen besitzen und eine gute Abklebfestig-
keit und Spritznebelaufnahme haben.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein
Überzugsmittel gelöst, das als Bindemittel minde-

35

1 stens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und als
Härter mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel
mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül enthält.
5 Das Überzugsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß
es

A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylat-
10 copolymerisat (A), das erhältlich ist durch
Lösungspolymerisation unter Verwendung von
weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-
gewicht der zur Herstellung des Copolymerisats
(A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrere
15 rer Polysiloxanmakromonomerer a_1 mit einem
zahlenmittleren Molekulargewicht von
1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5
ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro
Molekül,

20 und/oder

B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatco-
polymerisat (B), das erhältlich ist durch
Lösungspolymerisation unter Verwendung von
25 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-
gewicht der zur Herstellung des Copolymerisats
(B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrere
rer Polysiloxanmakromonomerer a_1 und einem
zahlenmittleren Molekulargewicht
30 von 1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5
ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro
Molekül,

C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppen-
35

1 haltige Additions- und/oder Kondensationsharze
und

5 D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze
enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner
ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln
nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem minde-
10 stens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer als Bin-
demittel, mindestens ein Epoxidharz als Härter,
ein oder mehrere organische Lösemittel, ggf. Pig-
mente und/oder Füllstoffe sowie ggf. weitere
15 Hilfs- und Zusatzstoffe gemischt und ggf. disper-
giert werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Her-
stellung der Überzugsmittel

A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylat-
20 copolymerisat (A), das erhältlich ist durch
Lösungspolymerisation unter Verwendung von
weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
wicht der zur Herstellung des Copolymerisats
(A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer
25 Polysiloxanmakromonomerer al mit einem zahlen-
mittleren Molekulargewicht von
1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis
2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen
pro Molekül,
30 und/oder

B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatco-
polymerisat (B), das erhältlich ist durch
Lösungspolymerisation unter Verwendung von

35

- 1 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-
wicht der zur Herstellung des Copolymerisats
(B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer
5 Polysiloxanmakromonomerer a_1 und einem zahlen-
mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40.000
und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch unge-
sättigten Doppelbindungen pro Molekül,
- 10 C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppen-
haltige Additions- und/oder Kondensationsharze
und
- D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze
eingesetzt werden.
- 15

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Ver-
fahren zum Beschichten von Substraten, bei denen
diese Überzugsmittel aufgebracht werden, und die
20 Verwendung dieser Überzugsmittel.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar,
daß gerade die erfindungsgemäße Modifizierung von
Überzugsmittel auf der Basis carboxylgruppenhalti-
ger Bindemittel und epoxidgruppenhaltiger Ver-
25 netzer durch den Einbau von Polysiloxanmakromono-
meren zu Überzugsmitteln führt, die sich durch
eine gute Überlackierbarkeit sowie eine gute Wit-
terungs-, Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit
30 der resultierenden Beschichtungen auszeichnen.
Vorteilhaft ist ferner eine signifikante Verbesse-
rung der Abklebfestigkeit, der Kratzfestigkeit,
der Verspritzbarkeit und des Decklackstandes
(DOI).

35

1

Es ist erfindungswesentlich, daß die Überzugsmittel entweder mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren a_1 modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) oder mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren a_1 modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) oder sowohl mindestens ein modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) als auch mindestens ein modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) enthalten. Bevorzugt sind Überzugsmittel, die als modifizierte Komponente entweder nur (A) oder nur (B) enthalten. Überzugsmittel, die mindestens ein modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) enthalten, enthalten außerdem als vernetzende Komponente mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Kondensations- und/oder Additionsharz. Entsprechend enthalten Überzugsmittel, die mindestens ein modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) enthalten, außerdem als vernetzende Komponente mindestens ein Epoxidharz. Besonders bevorzugt sind Überzugsmittel, die mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren a_1 modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), ggf. weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze (C) sowie als Vernetzer Epoxidharze (Komponente D), die nicht mit a_1 modifiziert sind, enthalten. Insbesondere aufgrund toxikologischer Aspekte werden epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisate als Vernetzer nach Möglichkeit nicht verwendet.

35

1 Ganz besonders bevorzugt sind Überzugsmittel, die
mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren
a₁ modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylat-
5 copolymerisat (A), mindestens einen carboxylgrup-
penhaltigen Polyester (C) und mindestens ein
Epoxidharz (D) enthalten.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Be-
standteile der erfindungsgemäßen Überzugsmittel
10 näher erläutert.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Überzugsmit-
tel mindestens ein Acrylatcopolymerisat enthalten,
das durch Einbau von einem oder mehreren Polysi-
loxanmakromonomeren a₁ modifiziert wurde. Sowohl
15 für die Modifizierung von carboxylgruppenhaltigen
Acrylatcopolymerisaten (A) als auch für die Modi-
fizierung von epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopoly-
merisaten (B) sind Polysiloxanmakromonomere ge-
eignet, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht
20 von 1000 bis 40.000 , bevorzugt von
2000 bis 10000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 , bevor-
zugt 0,5 bis 1,5 , ethylenisch ungesättigte Dop-
pelbindungen pro Molekül aufweisen.

25 Als Komponente a₁ geeignet sind beispielsweise die
in der DE-OS 38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, die
in der DE-OS 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die
in der EP-B 358 153 auf den Seiten 3 bis 6 und die
30 in der US-PS 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 be-
schriebenen Polysiloxanmakromonomere.

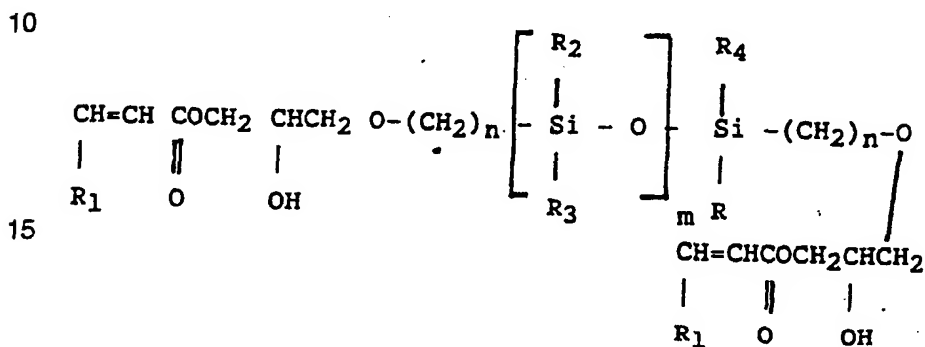
Ferner sind auch andere Acryloxisilan-enthaltende
Vinylmonomere mit den obengenannten Molekularge-
wichten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten

35

11

1 Doppelbindungen geeignet, beispielsweise V rbin-
 dung n, die herstellbar sind durch Ums tzung
 hydroxifunktionaler Silane mit Epichlorhydrin und
 5 anschließender Umsetzung des Reaktionsprodukts mit
 (Meth)Acrylsäure und/oder Hydroxialkylestern der
 (Meth)Acrylsäure.

Bevorzugt werden als Komponente a₁ Polysiloxanma-
 kromomere der folgenden Formel eingesetzt:



20 mit
 $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3
 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 =$ gleiche oder verschiedene ali-
 phatische Kohlenwasserstoff-
 reste mit 1 bis 8 C-Atomen,
 25 insbesondere Methyl, oder
 Phenylrest

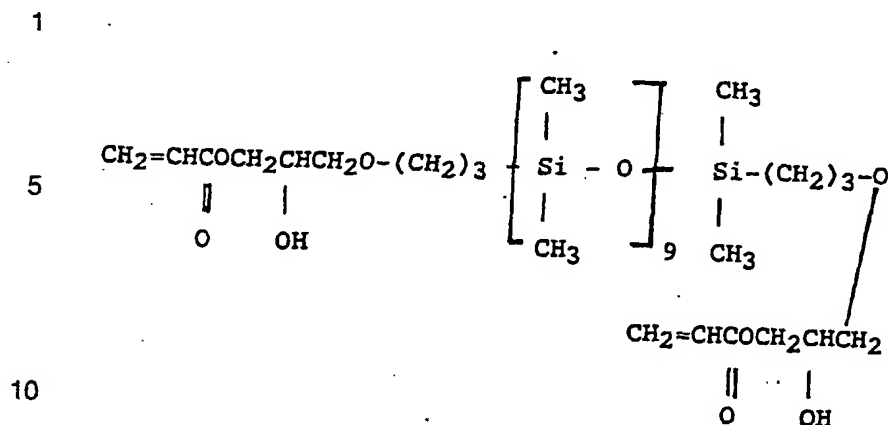
$n = 2$ bis 5, bevorzugt 3

30 $m = 8$ bis 30

Besonders bevorzugt wird das α, ω -acryloxiorgano-
 funktionelle Polydimethylsiloxan der Formel

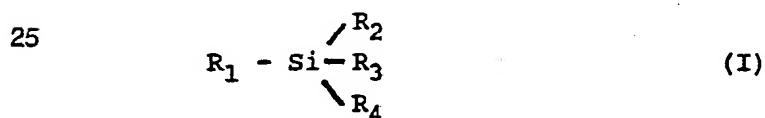
35

12



mit $n \approx 9$, einem Acryloxiäquivalent von
550 g/Äquivalent, einer OH-Zahl von 102 mgKOH/g
und einer Viskosität von 240 mPas (25°C) einge-
setzt.

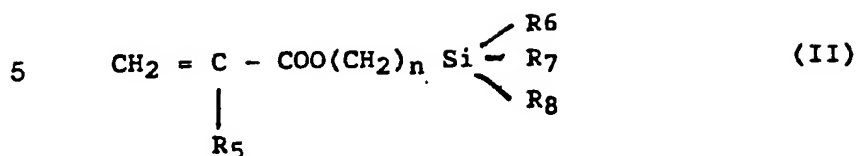
20 Bevorzugt werden als Komponente a₁ auch Polysiloxanmakromonomere eingesetzt, die hergestellt worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch die Formel (I)



in welcher R₁ eine aliphatische Kohlenwasserstoff-
gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest
darstellt und R₂, R₃ und R₄ jeweils für einen
Halogenrest oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4
C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit 30
bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt

35

1 durch die Formel (II)



10 in welcher R_5 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt, R_6 , R_7 und R_8 jeweils für Halogen, OH oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R_6 , R_7 oder R_8 OH oder eine Alkoxigruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

20 In der Verbindung (1) sind Beispiele für Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen geradkettige oder verzweigte Gruppen, wie z.B. Methoxi, Ethoxi, Propoxi, Butoxi und dgl. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen sind geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, 25 Heptyl, Octyl u.a.

Methyl und Phenyl sind besonders bevorzugt als R_1 in der Verbindung (1). Bevorzugt als R_2 , R_3 und R_4 sind Methoxi, Ethoxi, Propoxi, Butoxi und Hydroxi. 30 Beispiele für bevorzugte Verbindungen (1) sind Methyltrimethoxisilan, Phenyltrimethoxisilan, Butyltrimethoxisilan, Methyltriethoxisilan, Methyltributoxisilan, Phenyltrisilanol, Methyltrisilanol und dgl., von denen Methyltrimethoxisilan, Phenyl-

35

1 trimethoxisilan und Phenyltrisilanol besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können allein oder in Kombination verwendet werden.

5 In der obigen Verbindung (2) steht R_5 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R_6 , R_7 und R_8 repräsentieren jeweils Hydroxi, Alkoxi mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoff-
10 atomen. n ist eine ganze Zahl von 1 bis 6. R_6 , R_7 und R_8 können alle gleich oder verschieden sein oder wenigstens eine dieser Gruppen kann von den anderen verschieden sein. Jedoch ist wenigstens eine dieser Gruppe Hydroxi oder Alkoxi.

15 In der Verbindung (2) sind Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Alkoxigruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen diejenigen, die für die Verbindung (1) angeführt wurden. Methoxi, Ethoxi und Hydroxigruppen sind besonders bevorzugt als R_6 , R_7 und R_8 und
20 n liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (2) sind

25 γ -Acryloxiethyltriethoxisilan,
 γ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,
 γ -Methacryloxiethyltrimethoxisilan,
 γ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,
 γ -Acryloxiethyltrimethoxisilan,
30 γ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,
 γ -Acryloxiethyltrisilanol und dgl.

Besonders bevorzugt unter diesen Beispielen sind

35

15

- 1 γ -Acryloxiethyltriethoxisilan,
 γ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,
 γ -Methacryloxiethyltrimethoxisilan,
5 γ -Methacryloxiethyltriethoxisilan und
 γ -Acryloxiethyltrisilanol.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

- 10 Die Reaktion zwischen den Verbindungen (1) und (2) wird bewerkstelligt durch die dehydratisierende Kondensation der Hydroxylgruppen, die in diesen Verbindungen enthalten sind und/oder der Hydroxylgruppen, die auf die Hydrolyse der Alkoxigruppen
15 dieser Verbindungen zurückzuführen sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beinhaltet die Umsetzung zusätzlich zu der Dehydratisierungsreaktion eine dealcoholisierende Kondensation.
20 Falls die Verbindungen (1) oder (2) Halogenreste enthalten, wird die Reaktion zwischen (1) und (2) bewerkstelligt durch Dehydrohalogenierung.

- Obwohl die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmittel durchgeführt werden kann, ist es wünschenswert, die Reaktion in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel, in dem beide Verbindungen (1) und (2) löslich sind, durchzuführen. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z.B. Heptan,
25 Toluol, Xylol, Octan und Testbenzin, Esterlösungsmittel, wie z.B. Ethylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Methylcelluloseacetat und Butylcarbitolacetat, Ketonlösungsmittel, wie z.B.
30

35

- 1 Methylethylketon, Methylisobutylketon und Diisobutylketon, alkoholische Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol und Isobutanol, Etherlösungsmittel, wie z.B.
- 5 n-Butylether, Dioxan, Ethylenglykolmonomethylether und Ethylenglykolmonoethylether und dgl. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden.
- 10 Wenn die Verbindungen (1) und (2) in Form einer Lösung verwendet werden, beträgt die Gesamtkonzentration dieser Verbindungen in der Lösung geeigneterweise wenigstens 5 Gew.-%.
- 15 Die Verbindungen (1) und (2) werden in geeigneter Weise bei Temperaturen von ungefähr 20 bis ungefähr 180°C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 120°C, umgesetzt. Die Umsetzungsdauer beträgt geeigneterweise gewöhnlich ungefähr 1 bis ungefähr 40 Stunden.
- 20 Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Anwesenheit eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt werden, der die Polymerisationsreaktion aufgrund von ungesättigten Bindungen in der Verbindung (2) effektiv verhindert. Beispiele für geeignete Inhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und ähnliche Chinonverbindungen.
- 25 Das Reaktionssystem der Verbindungen (1) und (2) für die Herstellung des Polysiloxan-Macromonomeren kann Tetraalkoxisilan, Dialkyldialkoxisilan oder dgl., welche in einer Menge von bis zu ungefähr 20 Mol-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen (1) und (2), eingesetzt werden, enthalten.
- 30 Wenn R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 und R_8 in den Verbindungen

1 (1) und (2) all für Hydroxi stehen, ist es wünschenswert, die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel unter Erhitzen und Rühren zwecks
5 dehydratisierender Kondensation durchzuführen. Wenn weiterhin wenigstens eine der Verbindungen (1) und (2) an Si gebundene Alkoxigruppen aufweist, ist es bevorzugt, vor der Kondensation eine Hydrolyse durchzuführen. Die Durchführung der Hydrolyse wird erforderlich, wenn alle Gruppen R_2 ,
10 R_3 , R_4 , R_6 , R_7 und R_8 Alkoxigruppen sind. Die Hydrolysereaktion und die Kondensationsreaktion können kontinuierlich in Anwesenheit von Wasser und einem Katalysator unter Erhitzen und Rühren durchgeführt werden. Die Wassermenge, die für diese Reaktion verwendet wird, liegt, obwohl sie nicht besonders begrenzt ist, vorzugsweise bei wenigstens
15 ungefähr 0,1 Mol pro Mol Alkoxi. Bei Anwesenheit von weniger als 0,1 Mol Wasser tendieren die beiden Verbindungen dazu, weniger reaktiv zu werden. Besonders bevorzugt wird die Verwendung eines großen Wasserüberschusses. In dem Falle, in dem die Kondensationsreaktion einen Alkohol liefert, der in Wasser schwer löslich ist, dient die Verwendung einer Kombination aus Wasser und einem
20 wasserlöslichen organischen Lösungsmittel dazu, das Reaktionssystem einheitlich zu machen. Bevorzugt für die Verwendung als wasserlösliches organisches Lösungsmittel sind die obenerwähnten alkoholischen Ester-, Ether- und Ketonlösungsmittel.
25 Saure oder alkalische Katalysatoren können als Katalysatoren für die Hydrolysereaktion eingesetzt werden. Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure,

35

1 Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und dgl.

Beispiele für geeignete alkalische Katalysatoren
5 sind Natriumhydroxid, Triethylamin, Ammoniak und dgl. Es ist vorteilhaft, den Katalysator in einer Menge von ungefähr 0,0001 bis ungefähr 5 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen (1) und (2), einzusetzen.
10

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomere a_1 zur Modifizierung des carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats (A) beträgt weniger
15 als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) insgesamt eingesetzten Monomeren (einschließlich a_1).
20

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomeren a_1 zur Modifizierung des epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats (B) beträgt weniger
25 als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis weniger als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (B) insgesamt eingesetzten Monomeren (einschließlich a_1).
30

Dabei hat ein steigender Anteil von Polysiloxanmakromonomer bzw. -monomeren a_1 eine Abnahme der Überlackierbarkeit der resultierenden Beschichtungen, das Auftreten von Verlaufsstörungen sowie
35

1 ine Trübung der Acrylatcopolymerisatlösung und
der daraus hergestellten Überzugsmittel sowie eine
Silikonisierung der Spritzanlage und damit Pro-
bleme beim Lackwechsel zur Folge.

5 Der jeweils günstigste Anteil von Polysiloxanmakromonomer(en) hängt daher von den gewünschten
Eigenschaften der Beschichtungen und damit vom Anwendungszweck ab. Die für den jeweiligen Anwendungszweck günstigste Einsatzmenge kann aber anhand
10 weniger Versuche leicht ermittelt werden.

Zur Herstellung der carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate (A) können zusammen mit den
15 Polysiloxanmakromonomeren alle üblicherweise eingesetzten Monomeren verwendet werden.

Bevorzugt eingesetzte Acrylatcopolymerisate (A) sind erhältlich durch Copolymerisation von

20 a₁) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁,

a₂) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger,
25 ethylenisch ungesättigter Monomerer,

a₃) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe,
30

a₄) 0 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomerer,
35

1

5) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, eines oder mehrerer Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und

5

a₆) 0 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer anderer ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomere,

10

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten a₁ bis a₆ jeweils 100 Gew.-% beträgt und wobei die Einsatzmengen der Komponenten a₂ und a₄ nicht beide gleichzeitig Null sein dürfen.

15

Falls dieses so hergestellte Copolymerisat Hydroxylgruppen enthält, kann es ggf. in einer weiteren Stufe mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt werden, wobei die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wird, daß das entstehende Copolymerisat (A) die gewünschte Säurezahl aufweist.

20

Die als Komponente a₁ geeigneten Verbindungen sind die bereits obenbeschriebenen Polysiloxanmakromonomere.

25

Beispiele für geeignete carboxylgruppenhaltige Monomere a₂ sind ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Isocroton-, Aconit-, Malein- und Fumarsäure, Halbester der Malein- und Fumarsäure sowie β -Carboxiethylacrylat und Addukte von Hydroxialkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Carbonsäu-

30

35

1 reanhydriden wie z.B. der Phthalsäure-mono-2-meth-
acryloyloxiethylester. Die Mengen der Komponente
a₂ beträgt 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30
5 Gew.-%.

Die Komponente a₃ ist eine monovinylaromatische
Verbindung. Vorzugsweise enthält sie 8 bis 9 Koh-
lenstoffatome je Molekül. Beispiele für geeignete
10 Verbindungen sind Styrol, Vinyltoluole,
p-Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder
p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol,
p-Methoxystyrol, p-tert.-Butylstyrol,
p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und
15 m-Vinylphenol. Bevorzugt werden Vinyltoluole sowie
insbesondere Styrol eingesetzt. Die Menge an der
Komponente a₃ beträgt 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0
bis 30 Gew.-%.

20 Als Komponente a₄ kommen Hydroxialkylester
α, β-ungesättigter Carbonsäuren mit primären oder
sekundären Hydroxylgruppen in Frage. Vorwiegend
werden Hydroxialkylester mit primären
Hydroxylgruppen eingesetzt, da sie in der poly-
25 meranalogen Reaktion mit dem Carbonsäureanhydrid
eine höhere Reaktivität aufweisen. Selbstverständ-
lich können auch Mischungen von Hydroxialkylestern
mit primären Hydroxylgruppen und Hydroxialkylester
mit sekundären Hydroxylgruppen verwendet werden,
30 beispielsweise wenn man Hydroxylgruppen im
carboxylgruppenhaltigen Copolymer benötigt, z.B.
für die Einstellung der Verträglichkeit des
carboxylgruppenhaltigen Copolymers.

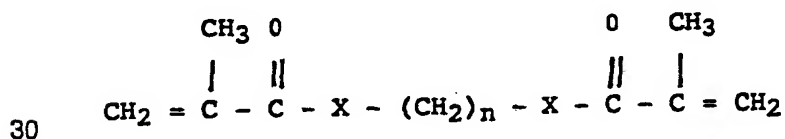
35

1 Beispiele für geeignete Hydroxialkylester α, β un-
 gesättigter Carbonsäuren mit primären Hydroxyl-
 gruppen sind Hydroxiethylacrylat, Hydroxi-
 5 pylacrylat, Hydroxibutylacrylat, Hydroxi-
 amlacrylat, Hydroxihexylacrylat, Hydroxi-
 octylacrylat und die entsprechenden Methacrylate.
 Als Beispiele für verwendbare Hydroxialkylester
 mit einer sekundären Hydroxylgruppe seien
 10 2-Hydroxiethylacrylat, 2-Hydroxibutylacrylat,
 3-Hydroxibutylacrylat und die entsprechenden
 Methacrylate genannt.

Selbstverständlich können jeweils auch die ent-
 15 sprechenden Ester anderer, α, β -ungesättigter
 Carbonsäuren, wie z.B. der Crotonsäure und der
 Isocrotonsäure eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise kann die Komponente a_4 zumin-
 20 dest teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol
 Hydroxiethylacrylat und/oder Hydroxiethyl-
 methacrylat und durchschnittlich zwei Mol
 ϵ -Caprolacton sein.

25 Als Komponente a_5 können vorteilhaft Verbindungen
 der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

$\text{X} = \text{O}, \text{NR}', \text{S}$ mit $\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

35

1 n = 2 bis 8
verwendet werden.

5 Die Komponente a₅ kann ein Umsetzungsprodukt mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung, wobei Acrylsäure ausgeschlossen ist, und Glycidylmethacrylat sein. Weiterhin kommen mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte gesättigte und/oder ungesättigte Polycarbonsäuren oder mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte ungesättigte Monocarbonsäuren mit Ausnahme von Derivaten der Acrylsäure in Frage. Vorteilhafterweise werden die Komponenten a₅ ausgewählt aus Produkten, die hergestellt werden aus Polyisocyanaten mit ungesättigten, polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen, wie z.B. das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Hexamethylen-
10 diisocyanat mit 2 Molen Allylalkohol. Weiterhin kommen Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, bevorzugt weniger als 1000, und (Meth)acrylsäure in Frage.
15 20 25

Beispiele für mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind Hexandioldimethacrylat, Glykoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Divinylbenzol und ähnliche Verbindungen.
20 30

Zum Aufbau des carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats (A) können ggf. auch andere, ethylenisch un-
35

1 gesättigte copolymerisierbare Monomer a_6 einge-
setzt werden. Bei der Auswahl dieser Monomeren ist
darauf zu achten, daß der Einbau dieser Monomeren
5 a_6 nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copo-
lymerisats führt. So richtet sich die Auswahl der
Komponente a_6 weitgehend nach den gewünschten
Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung in be-
zug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit und
10 Polarität. Bevorzugt beträgt der Ge-halt an
epoxidgruppenhaltigen Monomeren weniger als
2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomermi-
schung. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat
(A) im wesentlichen epoxidgruppenfrei
15 (< 0,1 Gew.-%).

Bevorzugt werden als Komponente a_6 Alkylester von
olefinisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt.
Beispiele hierfür sind Methyl(meth)acrylat,
20 Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Bu-
tyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobu-
tyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Iso-
amyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclo-
hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat,
25 Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)-
acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat,
Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat,
Octadecenyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden
Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Cro-
30 ton-, Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure.

Geeignet als Komponente a_6 sind weiterhin andere
ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie bei

35

1 spielsweise Alkoxiethylacrylate, Aryloxiethyl-
acrylate und die entsprechenden Methacrylate, wie
z.B. Butoxiethyl(meth)acrylat, Phenoxi-
5 ethyl(meth)acrylat; ungesättigte Verbindungen mit
tertiären Aminogruppen, wie z.B. N,N'-Diethyl-
aminoethylmethacrylat, 2-Vinylpyridin, 4-Vinyl-
pyridin, Vinylpyrrolin, Vinylchinolin, Vinyl-
isochinolin, N,N'-Dimethylaminoethylvinylether und
10 2-Methyl-5-vinylpyridin; Verbindungen wie z.B.
Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrolein und
Methacrolein.

Als Komponente a₆ geeignet sind auch Vinylester
von Monocarbonsäuren, bevorzugt Vinylester von in
15 α -Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis
15 C-Atomen je Molekül. Die verzweigten Mono-
carbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzen
von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit
20 Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark
sauren Katalysators; die Olefine können Crackpro-
dukte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie
Mineralölfraktionen sein und können sowohl ver-
zweigte wie geradkettige acyclische und/oder cy-
25 cloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Um-
setzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit
Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus
Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe vorwie-
gend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzt.
30 Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Pro-
pylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen.
Die Vinylester können auch auf an sich bekannte
Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. in-
dem man die Säuren mit Acetylen reagieren läßt.

35

1

Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 - 11 C-Atomen, die am α -C-Atom verzweigt sind. Besonders bevorzugt ist außerdem der Vinylester der p-Tertiärbutylbenzoesäure. Beispiele für weitere, geeignete Vinylester sind Vinylacetat und Vinylpropionat.

10

Zur Herstellung der epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate (B) können zusammen mit den Polysiloxanmakromonomeren ebenfalls alle üblicherweise eingesetzten Monomeren eingesetzt werden. Die Epoxidgruppen können dabei durch Verwendung epoxidgruppenhaltiger Monomere in das Copolymerisat (B) eingeführt werden. Bevorzugt eingesetzte Copolymerisate (B) sind erhältlich durch Copolymerisation von

20

e₁) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis weniger als 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomere a₁,

25

e₂) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, eines oder mehrerer epoxidgruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomere,

30

e₃) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe,

e₄) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%,

35

- 1 eines oder mehrerer Monomere mit mindestens
zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und
- 5 e₅) 0 bis 89,95 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomere,
- 10 wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten e₁ bis e₅ jeweils 100 Gew.-% beträgt.
- Beispiele für geeignete Monomere sind die bereits bei der Beschreibung des Copolymerisats (A) genannten Verbindungen.
- 15 Die Copolymerisate (A) und (B) sind erhältlich durch Lösungspolymerisation der Monomeren. Die Polymerisation wird vorzugsweise unter Ausschluß von Sauerstoff, z.B. durch Arbeiten in einer Stickstoff-Atmosphäre, durchgeführt. Der Reaktor ist mit entsprechenden Rühr-, Heiz- und Kühleinrichtungen sowie mit einem Rückflußkühler, in dem flüchtige Bestandteile, wie z.B. Styrol, zurückgehalten werden, ausgerüstet.
- 20 Die Polymerisationsreaktion wird bevorzugt bei Temperaturen von 90 bis 160°C, besonders bevorzugt 110 bis 140°C, unter Verwendung von Polymerisationsinitiatoren und ggf. Polymerisationsreglern durchgeführt.
- 25 Geeignete radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylamylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,
- 35

1 2,2-Di-tert.-butylperoxibutan, tert.-Amylper-
benzoat, 1,3-Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)-
benzol, Diisopropylbenzolmonohydroperoxid und
5 Diacylperoxide, wie z.B. Diacetylperoxid,
Peroxyketale, wie z.B. 2,2-Di-(tert.-amyl-
peroxy)-propan und Ethyl-3,3-di-(tert.-amyl-
peroxy)-butyrat, thermolabile hochsubstituierte
Ethersubstituierte, beispielsweise auf Basis silyl-
10 substituierter Ethersubstituierte und auf Basis
Benzpinakol. Weiterhin können auch aliphatische
Azoverbindungen, wie beispielsweise Azobiscyclo-
hexannitril, eingesetzt werden.

Die Initiatormenge beträgt in den meisten Fällen
15 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende
Monomerenmenge, sie kann ggf. aber auch höher lie-
gen. Üblicherweise wird der Initiator, gelöst in
einem Teil des für die Polymerisation eingesetzten
Lösungsmittels, allmählich während der Polymerisa-
20 tionsreaktion zudosiert. Bevorzugt dauert der
Initiatorzulauf etwa 1 bis 2 Stunden länger als
der Monomerenzulauf, um so auch eine gute Wirkung
während der Nachpolymerisationsphase zu erzielen.
Werden Initiatoren mit nur einer geringen Zerfall-
25 rate, d.h. lange Halbwertszeit unter den vorlie-
genden Reaktionsbedingungen eingesetzt, so ist es
auch möglich, den Initiator vorzulegen.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart von Poly-
30 merisationsreglern durchgeführt, da so Trübungen
der Polymerlösungen besser vermieden werden kön-
nen. Als Regler eignen sich vorzugsweise Mercapto-
verbindungen, wobei besonders bevorzugt Mercap-
toethanol eingesetzt wird. Andere mögliche Regler

35

1 sind beispielsweise Alkylmercaptane, wie z.B.
t-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Phenylmercap-
tan, Octyldecylmercaptan, Butylmercaptan, Thio-
5 carbonsäuren, wie etwa Thioessigsäure oder Thio-
milchsäure.

Diese Regel werden in einer Menge von bis zu 2
Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monome-
10 renmenge, eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in
einem der Monomerenzuläufe gelöst und mit den
Monomeren zugegeben. Bevorzugt ist die zugegebene
Reglermenge zeitlich konstant.

15 Die Polymerisation wird in einem organischen, ge-
genüber den eingesetzten Monomeren und ggf. gegen-
über Carbonsäureanhydriden inerten, Lösemittel
durchführt. Bevorzugt liegt der Polymerisations-
festkörper bei mindestens 50 Gew.-%, besonders be-
vorzugt zwischen 60 und 75 Gew.-%, bezogen auf das
20 Gesamtgewicht der Reaktionsmischung. Beispiele für
geeignete Lösemittel sind handelsübliche alky-
lierte aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Gemi-
sche mit einem Siedebereich von 150 bis 220°C,
25 Xylol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe,
Ester, wie z.B. Butylacetat, Butylglykolacetat,
Ethylethoxipropionat u.ä. sowie aliphatische Koh-
lenwasserstoffe u.ä.

30 Bevorzugt wird die Copolymerisation der Monomer-
komponenten folgendermaßen durchgeführt:

In dem Reaktor werden zunächst mindestens
10 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, der insgesamt

35

1 einzusetzenden Menge der Komponente a_1 zusammen
mit einem Teil der insgesamt einzusetzenden Lö-
5 sungsmittelmenge vorgelegt und auf die jeweilige
Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die restliche
5 Menge des Lösungsmittels wird - wie bereits be-
schrieben - vorzugsweise zusammen mit dem Kataly-
sator allmählich zugefügt. Die ggf. noch vorhan-
dene restliche Menge der Komponente a_1 sowie die
10 übrigen Monomeren (Komponenten a_2 bis a_6) werden
zudosiert.

Wenn zur Herstellung des Acrylatcopolymerisats (A)
bzw. (B) Vinylester-Monomere eingesetzt werden, so
15 werden bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders
bevorzugt 100 Gew.-% der Gesamtmenge des Vinyl-
esters ebenfalls in die Vorlage gegeben.

20 Dieses spezielle Polymerisationsverfahren fördert,
wie angenommen wird, die Copolymerisation und re-
duziert die Homopolymerisation der Einzelkomponen-
ten. Zusätzlich werden Copolymerisate mit einem
sehr niedrigen Restmonomergehalt erhalten, die
klare Lösungen mit einem hohen Festkörpergehalt
25 ergeben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate
(A) weisen bevorzugt ein zahlenmittleres Moleku-
largewicht von 5000 bis 25000 auf.

30 Das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat
(A) weist üblicherweise eine Säurezahl von 40 bis
150 mgKOH/g, bevorzugt von 60 bis 120 mgKOH/g,
auf. Das Copolymerisat (A) kann außerdem noch
Hydroxylgruppen und/oder tertiäre Aminogruppen

35

1
enthalten. Bevorzugte Acrylatcopolymerisate (A)
weisen eine Aminzahl von 0 bis 100 mgKOH/g, bevor-
zugt von 10 bis 70 mgKOH/g, und eine OH-Zahl von 0
5 bis 110 mgKOH/g, bevorzugt von 20 bis 90 mgKOH/g,
auf.

Die zur Härtung der Überzugsmittel erforderlichen
Carboxylgruppen können zumindest teilweise durch
10 Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Monomeren
beim Aufbau der Acrylatcopolymerisate (A) einge-
führt werden. Es ist aber auch möglich, zumindest
einen Teil der Carboxylgruppen des Copolymers
durch Addition von Carbonsäureanhydriden an hy-
15 droxylgruppenhaltige Copolymere einzuführen.

Die für die Reaktion mit den Carbonsäureanhydriden
eingesetzten Copolymerisate weisen dabei üblicher-
weise eine OH-Zahl von 40 bis 250 mgKOH/g, bevor-
20 zugt von 80 bis 140 mgKOH/g, auf.

Für die Addition an die hydroxylgruppenhaltigen
Copolymeren geeignete Carbonsäureanhydride sind
die Anhydride von aliphatischen, cycloaliphati-
25 schen und aromatischen gesättigten und/oder unge-
sättigten Di- und Polycarbonsäuren wie beispiels-
weise die Anhydride der Phthalsäure, Tetrahy-
drophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Bernstein-
säure, Maleinsäure, Itaconsäure, Glutarsäure, Tri-
30 mellithsäure und Pyromellithsäure sowie deren ha-
logenierte oder alkylierte Derivate.

Bevorzugt eingesetzt werden Anhydride der Phthal-
säure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäure sowie
35

1 5-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid.

Die Umsetzung der hydroxylgruppenhaltigen Copoly-
5 meren mit den Carbonsäureanhydriden erfolgt bei
Temperaturen von 100 bis 140°C in Gegenwart eines
Katalysators, wie beispielsweise tertiären Aminen.

Enthalten die hydroxylgruppenhaltigen Copolymeri-
10 sate dagegen tertiäre Aminogruppen - beispiels-
weise durch Verwendung von Monomeren mit tertiären
Aminogruppen oder durch vorangegangene Umsetzung
der hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate mit
Verbindungen V, die pro Molekül durchschnittlich
15 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1, freie Isocyanatgruppe
und mindestens 1 tertiäre Aminogruppe enthalten -,
so kann auf einen Katalysator verzichtet werden,
und die Reaktion kann bei niedrigen Temperaturen
von 50 bis 130°C durchgeführt werden.

20 Besonders vorteilhaft ist es, wenn in das
carboxylgruppenhaltige Copolymer tertiäre Amino-
gruppen eingebaut werden, da sie eine nachfolgende
Vernetzung des Carboxylgruppen enthaltenden Poly-
25 merisats mit Epoxidgruppen katalysieren und so die
Einbrenntemperaturen von Beschichtungsmitteln auf
Basis dieser Polymerisate erniedrigt werden.

Enthält das Copolymer tertiäre Aminogruppen, muß
30 bei der Addition von ungesättigten Carbonsäurean-
hydriden, wie z.B. bei der Addition von Maleinsäure-
anhydrid, darauf geachtet werden, daß keine
Lösungsmittel eingesetzt werden, die unter Kata-
lyse der tertiären Stickstoffgruppen mit dem unge-

35

- 1 sättigten Carbonsäureanhydrid reagieren. Nicht
verwendbar sind daher beispielsweise Aceton,
Methylethylketon, Butylacetat sowie andere acety-
5 lierende Lösungsmittel. Verwendet werden können
Kohlenwasserstoffe und polare Lösungsmittel, wie
Dimethylformamid, Dimethylacetamid,
n-Methylpyrrolidon etc.
- 10 Bevorzugt werden die tertiären Aminogruppen durch
Umsetzen des hydroxyl- und carboxylgruppenhaltigen
Polymerisats mit Verbindungen V, die pro Molekül
durchschnittlich 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1,
freie Isocyanatgruppe und mindestens 1 tertiäre
15 Aminogruppe enthalten, eingeführt. Es ist aber
auch möglich, das hydroxylgruppenhaltige Copolymer-
isat zunächst mit den Verbindungen V umzusetzen
und dann erst die Carboxylgruppen durch Umsetzen
mit einem Carbonsäureanhydrid in das Copolymer
20 einzuführen. In diesem Fall kann - wie bereits
ausgeführt - die Umsetzung mit dem Anhydrid bei
niedrigen Temperaturen erfolgen.

Die Menge der Verbindung V wird dabei so gewählt,
25 daß das entstehende Harz eine Aminzahl von bis zu
100 mgKOH/g aufweist. Sollen die Copolymerisate in
Beschichtungsmitteln eingesetzt werden, die bei
Raumtemperatur gehärtet werden, wird eine höhere
Aminzahl von 10 bis 70 mgKOH/g eingestellt.

- 30 Die zur Einführung der tertiären Aminogruppe ver-
wendeten Verbindungen V werden hergestellt, indem
Diisocyanate oder Polyisocyanate mit einem stö-
chiometrischen Unterschub an einem tertiären Amin

35

1 umgesetzt werden. Geeignet für diese Umsetzung
sind tertiäre Amine der allgemeinen Formel
 $NR_1R_2R_3$, wobei R_1 bevorzugt einen Alkanolrest oder
5 einen anderen hydroxylgruppenhaltigen Rest bedeu-
tet und R_2 bzw. R_3 Alkyl- oder Cycloalkylreste
darstellen können. Bevorzugt sind Dialkylalka-
nolamine, wie z.B. Dimethylethanolamin,
Diethylethanolamin sowie deren höhere Homologe
10 bzw. Isomere.

Als Di- oder Polyisocyanate sind beispielsweise
geeignet:

Aromatische Isocyanate, wie z.B. 2,4-, 2,6-To-
luylendiisocyanat und deren Gemische, 4,4'-Di-
15 phenylmethandiisocyanat, m-Phenyl-, p-Phenyl-,
4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalin-, 1,4-Naphthalin-,
4,4'-Toluidin-, Xylylendiisocyanat sowie sub-
stituierte aromatische Systeme, wie z.B. Diani-
sidindiisocyanate, 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate
20 oder Chlorodiphenylendiisocyanate und höherfunk-
tionelle aromatische Isocyanate, wie z.B.
1,3,5-Triisocyanatobenzol, 4,4', 4"-Triisocyanat-
triphenylmethan, 2,4,6-Triisocyanatotoluol und
4,4'-Diphenyldimethylmethan-2,2', 5,5'-tetra-
25 isocyanat; cyclcoaliphatische Isocyanate, wie z.B.
1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexan-
und Isophorondiisocyanat; aliphatische Isocyanate,
wie z.B. Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethy-
30 len-, Hexamethylen-, Trimethylhexamethylen-1,6-di-
isocyanat und Trisexamethylentriisocyanat.

Vorzugsweise werden Diisocyanate mit unterschied-

1

lich reaktiven Isocyanatgruppen eingesetzt, wie z.B. Isophorondiisocyanat.

5

Die Umsetzung zwischen dem Amin und dem Isocyanat erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 20 bis 50°C. Die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner werden so gewählt, daß die gebildete Verbindung V 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1, freie Isocyanatgruppen enthält.

10

Zusätzlich zu den oder statt der carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate (A) können die erfindungsgemäßen Überzugsmittel ggf. noch weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze enthalten. Geeignet sind hierfür alle üblicherweise in Überzugsmitteln eingesetzten Harze. Die Auswahl dieser Harze richtet sich weitgehend nach den gewünschten Eigenschaften der Überzugsmittel in bezug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit, Polarität u.ä.

15

20

Bevorzugt werden als Komponente C Harze mit einer Säurezahl von 10 bis 160 mgKOH/g, besonders bevorzugt von 20 bis 120 mgKOH/g, eingesetzt. Ggf. können auch die Harze C zusätzlich tertiäre Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen enthalten. Bevorzugt weisen die Harze C Aminzahlen von 0 bis 90 mgKOH/g und/oder OH-Zahlen von 0 bis 250 mgKOH/g auf.

25

30

Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln als Bindemittel eine Mischung aus

35

- 1 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, der
Komponente (A) und 90 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 10
bis 60 Gew.-%, mindestens eines carboxyl- und ami-
5 nogruppenhaltigen Polyesters (Komponente C) mit
einer Säurezahl von 10 bis 160, bevorzugt 20 bis
120 mgKOH/g, und einer Aminzahl von 0 bis 90, vor-
zugsweise 10 bis 60 mgKOH/g eingesetzt. Die Summe
der Gewichtsanteile der Komponente (A) plus (C)
10 ergibt dabei jeweils 100 Gew.-%. Bei niedrigen An-
teilen der Komponente (A) werden als Komponente
(A) Copolymerisate mit einem relativ hohen Anteil
 a_1 eingesetzt.
Der Polyester ist erhältlich durch Umsetzung von
- 15 P1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden, ggf.
zusammen mit Monocarbonsäuren,
- P2) Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen, und ggf.
- 20 P3) weiteren modifizierenden Komponenten und ggf.
- P4) einer mit dem Reaktionsprodukt aus P1, P2 und
ggf. P3 reaktionsfähigen Komponente,
25 mit der Maßgabe, daß das Endprodukt tertiäre Ami-
nogruppen enthält, die aus der Komponente P1
und/oder P2 und/oder P4 stammen.

Geeignete Polycarbonsäuren (Komponente P1) zur
30 Herstellung der Polyester sind beispielsweise
Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure,
Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Te-
trabromphthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipin-
säure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, En-

35

1 domethylenetetrahydrophthalsäure, 1,1,3-Trimethyl-
3-phenylindan-4,5-dicarbonsäure, Trimellithsäure
sowie Anhydride der genannten Säuren, sofern diese
5 existieren.

Für die Herstellung von Polyestern mit möglichst
niedriger Farbzahl ist die Verwendung von alipha-
tischen und cycloaliphatischen Polycarbonsäuren
10 bzw. von deren Anhydriden, die nicht nach dem
Oxo-Prozeß hergestellt werden, bevorzugt. Beson-
ders bevorzugt ist die Verwendung von Cyclohexan-
dicarbonsäure, da sie zu farblosen Polymeren
führt, die außerdem zugleich zu einer guten Trock-
15 nung und Härteentwicklung im Lackfilm führen.
Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbon-
säuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden,
wie beispielsweise Benzoesäure, tert. Butylbenzoe-
säure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren
20 natürlich vorkommender Öle.

Als Komponente P1 (Carbonsäurekomponente) können
in einer bevorzugten Ausführungsform u.a. oder
ausschließlich Aminocarbonsäuren mit mindestens
25 einer tert. Aminogruppe verwendet werden. Bei-
spiele hierfür sind: Pyridin-2-carbonsäure, Pyri-
din-3-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure und Pyri-
din-2,6-dicarbonsäure. Bevorzugt wird hierbei die
Nicotinsäure, also Pyridin-3-carbonsäure, verwen-
30 det, weil dies bezüglich der Katalysierung der
Säure/Epoxid-Reaktion eine sehr reaktive Amino-
carbonsäure ist.

Als Komponente P1 kann auch vorteilhafterweise das
35

1 Reaktionsprodukt eines Aminoalkohols mit minde-
stens einer tert. Aminogruppe und eines Poly-
carbonsäureanhydrids verwendet werden. Als Bei-
5 spiel hierfür sei das Reaktionsprodukt aus
2-Hydroxiethylpyridin mit Phthalsäureanhydrid ge-
nannt.

Weiterhin kann als Komponente P1 das Reaktionspro-
10 dukt aus einem Polyamin mit mindestens einer ter-
tiären und mindestens einer primären oder sekun-
dären, bevorzugt sekundären, Aminogruppe und einem
Polycarbonsäureanhydrid verwendet werden.

15 Geeignete Alkoholkomponenten P2 zur Herstellung
des Polyesters sind mehrwertige Alkohole, wie
Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Pentan-
diole, Hexandiole, Neopenylglykol, Diethylengly-
kol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol,
20 Ditrिमethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethy-
lolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaery-
thrit, Trishydroxiethylisocyanurat, Polyethylen-
glykol, Polypropylenglykol, gegebenenfalls zusam-
men mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise
25 Butanol, Octanol, Laurylalkohol, ethoxilierten
bzw. propoxilierten Phenolen.

Als Alkoholkomponente P2 können bevorzugt u.a.
oder auch ausschließlich Aminoalkohole mit minde-
30 stens einer tert. Aminogruppe verwendet werden.
Als Beispiel hierfür seien 2-Hydroxiethylpyridin,
Dimethylaminopropanol, Methyldiethanolamin,
Methyldipropanolamin und Dihydroxiethylanilin ge-
nannt. Ebenfalls bevorzugt werden als Alkoholkom-

35

1
2 gesetzzt werden, welches dann als Alkoholkomponente
3 weiter eingesetzt wird.

5 Weitere zum Aufbau des Polyesterharzes geeignete
6 Komponenten P1 bis P2 sind der deutschen Patentan-
7 meldung 36 29 470 zu entnehmen.

8 Wichtig ist in jedem Fall, daß das erhaltene End-
9 produkt eine Säurezahl im Bereich von 10 bis 160,
10 bevorzugt von 20 bis 120, und eine Aminzahl im Be-
11 reich von 0 bis 90, bevorzugt 10 bis 60, aufweist.
12 Durch Zugabe von Antioxidantien oder Reduktions-
13 mitteln, wie z.B. unterphosphorige Säure, wird
14 eine zu starke Verfärbung der Produkte während der
15 Kondensation vermieden.

16 Die Herstellung der Carboxyl- und tertiäre Amino-
17 gruppen enthaltenden Polyester und Acrylate er-
18 folgt aus den genannten Verbindungen in üblicher
19 Weise.
20

21 Für alle zweistufigen Varianten, bei denen ein cy-
22 clisches Säureanhydrid an ein hydroxylgruppenhal-
23 tiges Polymer addiert wird, ist es bevorzugt, die
24 Anlösung des Harzes nach der Addition nicht mit
25 primären, sondern mit sekundären oder tertiären
26 Alkoholen durchzuführen, um so die als Nebenreak-
27 tion ablaufende Alkoholyse der Halbesterbinding
28 zurückzudrängen.
29
30

31 Als Vernetzungsmittel für die Reaktion mit den
32 Carboxylgruppen des Copolymerisats (A) und/oder
33 des Harzes (C) enthält das erfindungsgemäße Über-
34
35

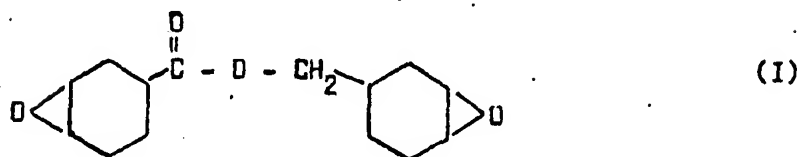
- 1 zugsmittel mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel
mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül. Die Ein-
satzmengen an Bindemittel und Härter werden dabei
5 üblicherweise so gewählt, daß das Verhältnis der
Säuregruppen des Bindemittels (Komponente (A)
und/oder Komponente (C)) zu den Epoxidgruppen des
Härters (Komponente (B) und/oder (D)) im Bereich
von 0,3 : 1 bis 3 : 1 liegt.
- 10 Die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel plus
Härter (ohne Lösungsmittelanteil) liegt üblicher-
weise zwischen 30 und 70 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht des Überzugsmittels.
- 15 Als Vernetzerkomponente werden die Komponente (B)
und/oder (D) eingesetzt. Besonders bevorzugte
Überzugsmittel enthalten neben den carboxylgrup-
penhaltigen Acrylatcopolymerisaten (A) und ggf.
weiteren carboxylgruppenhaltigen Harzen (C) als
20 Vernetzer die Epoxidharze (D).
Die als Vernetzer geeigneten epoxidgruppenhaltigen
Acrylatcopolymerisate (B) sind bereits auf den
Seiten 26 bis 27 der vorliegenden Beschreibung be-
schrieben.
- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate
(B) weisen bevorzugt ein zahlenmittleres Moleku-
largewicht von 800 bis 2200 auf. Das Epoxidäquiva-
lentgewicht der Copolymerisate (B) liegt bevorzugt
30 zwischen 250 und 550.

Beispiele für die als Komponente (D) eingesetzten
Epoxidharze sind Verbindungen mit mindestens zwei
Epoxidgruppen pro Molekül, z.B. Kondensationspro-

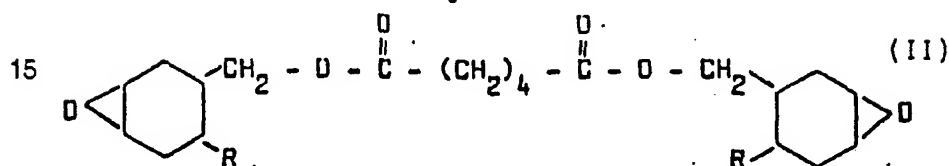
43

1 dukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, cycloaliphatische Bisepoxide, die den Formeln (I) und (II) entsprechen:

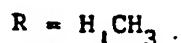
5



10



20



Weiterhin als Komponente (D) geeignet sind beispielsweise Epoxidierungsprodukte natürlich vorkommender Fette, Öle, Fettsäurederivate, modifizierte Öle sowie epoxidierte Polybutadiene, die durch Reaktion von handelsüblichen Polybutadienölen mit Persäuren bzw. organischen Säure-H₂O₂-Mischungen entstehen, epoxidgruppenhaltige Novolake, Glycidylether eines mehrwertigen Alkohols, z.B. Ethylenglykoldiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether und Pentaerythritpolyglycidylether und niedermolekulare

35

1 Acrylatharze mit seitenständigen Oxirangruppen.

Des weiteren können auch vorteilhaft als Ver-
5 netzungsmittel (D) Umsetzungsprodukte von hy-
droxylgruppenhaltigen Polyepoxiden mit Di- oder
Polyisocyanaten eingesetzt werden, wie sie z.B.
durch Umsetzung OH-funktioneller Epoxide, wie z.B.
vor Sorbitolpolyglycidylethern, mit Isophorondi-
10 isocyanat entstehen.

Ebenfalls als bevorzugte Vernetzungsmittel (D)
eingesetzt werden polare Epoxide, beispielsweise
auf der Basis eines Umsetzungsproduktes von Mela-
15 minharzen mit Acrylamid unter anschließender
Epoxidierung der Acryl-Doppelbindung. Beispielhaft
für diese Substanzklasse sei das Handelsprodukt
Santolink LSE 4103 der Firma Monsanto genannt, bei
dem das Epoxidharzgrundgerüst ein zweikerniges
20 Melamin ist, das Molekulargewicht bei ca. 1200
liegt und das Epoxid-Äquivalentgewicht bei ca. 300
liegt.

Ggf. kann ein Vernetzungskatalysator zur Katalyse
25 der Carboxi-Epoxy-Reaktion verwendet werden. Hier-
bei eignen sich besonders tertiäre Amine, quartäre
Ammoniumverbindungen, wie z.B. Benzyltrimethyl-
ammoniumchlorid, spezielle Chromverbindungen sowie
Zinnverbindungen. Selbstverständlich erübrigt sich
30 der Einsatz eines Vernetzungskatalysators in den
meisten Fällen, bei denen bereits tertiäre Amino-
gruppen in das Acrylatcopolymerisat eingebaut
sind. Durch den Einsatz eines internen oder exter-
nen Vernetzungskatalysators werden tiefere Ein-

35

1 brenntemperaturen und kürzere Einbrennzeiten er-
reicht. Vorzugsweise wird der Vernetzungskatalysa-
tor in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen
5 auf das Gewicht der Epoxidkomponente, verwendet.

Für die erfindungsgemäßen Überzugsmittel geeignete
Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, Bu-
tanol, Ethylacetat, Butylacetat, Pentylacetat,
10 Glutarsäuredimethylester, Bernsteinsäuredi-
methylester, 1-Methoxipropyl-2-acetat,
2-Ethylhexanol, Ethylenglykoldiacetat, Ethylengly-
kolmonoethyl- und -butylether oder deren Acetate,
Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldi-
15 methylether, Aromaten enthaltende Benzine, Cyclo-
hexanon, Methylethylketon, Aceton, Acetoxiglykol-
säurebutylester, Acetoxiglykolsäureethylester.

Diese Lösemittel können einzeln oder auch als
20 Mischung verschiedener Lösemittel eingesetzt wer-
den.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können außer-
dem gegebenenfalls Pigmente sowie Hilfs- und Zu-
satzstoffe enthalten. Geeignete Zusatzstoffe und
25 Hilfsmittel sind beispielsweise Füllstoffe, wie
z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl,
Asbestmehl, Bariumsulfat, Silikate, Glasfasern und
Antiabsetzmittel, wie beispielsweise fein ver-
30 teilte Kieselsäure, Bentonit, kolloide Silikate
und dergleichen; Verlaufsmittel, Silikonöle,
Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäu-
reester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mat-
tierungsmittel, UV-Absorber und Lichtschutzmittel.

35

1

Die Pigmente und Füllstoffe werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels, eingesetzt.

5

Die Einsatzmenge der Hilfs- und Zusatzstoffe beträgt üblicherweise 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels. Der Löse-

10

mittelgehalt der Überzugsmittel beträgt gewöhnlich von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels. Der Anteil an Bindemittel plus Härter beträgt im allgemeinen 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel erfolgt in bekannter Weise durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Bestandteile.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel erfolgt bevorzugt durch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Acrylatcopolymerisat (A) und/oder (B) durch Lösungspolymerisation bei Temperaturen zwischen 90 und 160 °C, bevorzugt zwischen 110° und 140°C, hergestellt wird, indem

25

1.) mindestens 10 Gew.-% der Gesamtmenge des Polysiloxanmakromonomers a_1 vorgelegt werden und

30

2.) die anderen Monomeren und der ggf. vorhandene Rest des Polysiloxanmakromonomers a_1 zudosiert werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können durch

35

1 Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder
Streichen auf ein Substrat in Form eines Films
aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu
5 einem festhaftenden Überzug gehärtet wird.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich
- wenn durch entsprechende Wahl der Härterkompo-
nente - niedrige Härtungstemperaturen zwischen
10 ca. 10°C und 130°C, bevorzugt $\leq 80^\circ\text{C}$, angewandt
werden können (s.o.) - für die Reparaturlackierung
von Kraftfahrzeugen sowie insbesondere für die
Verwendung als Deck- und Klarlack, aber auch als
Grundierung und Füllmaterial. Sie eignen sich
15 insbesondere auch als Klarlack über einer Basis-
schicht einer Metallic-Mehrschichtlackierung.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen nä-
her erläutert. Alle Angaben über Teile und
20 Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht
ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

1. Herstellung verschiedener carboxylgruppenhalti-
ger Acrylatcopolymerisate (A)

25 Die Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A) er-
folgte jeweils in einem 4-Liter-Edelstahlpoly-
merisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, zwei
Monomerenzuläufen und einem Initiatorzulauf. Die
30 jeweils angegebenen Komponenten werden eingewogen
und dann die Vorlage auf 110°C aufgeheizt.

Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig be-
gonnen, innerhalb von 3 h werden die beiden Mono-
35

1

merenzuläufe gleichmäßig zudosiert, innerhalb von
4 h wird der Initiatorzulauf zudosiert. Während
5 der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel
auf 108 - 110°C gehalten. Danach wird noch 2 h
nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlö-
sung hat einen Festkörper von 50 %.

Es werden anschließend die entsprechenden Teile
10 Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPSA) zugegeben
(siehe Tabelle) und bei 110°C an das Acrylatharz
addiert. Nachdem die Säurezahlbestimmung in wäß-
riger und alkoholischer KOH gleiche Werte ergibt,
wird mit sek. Butanol auf 50 % Festkörpergehalt
15 verdünnt.

Als Siloxanmakromonomer wurde das Handelsprodukt
Marubeni® AK 5 der Firma Toagosei Chemical
Industries Co., LTD. eingesetzt. Es weist ein zah-
lenmittleres Molekulargewicht von ca. 5000 und im
20 Mittel eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung
pro Molekül auf.

Tabelle:

25

Beispiel	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Gehalt (Teile)	309,8	178,8	310,3	310,2	324,7	315,5	313,8	104,6

30 HHPSA

35

1 1.1. Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A₁)

Vorlage:

- 5 13 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni^R AK5)
 552,2 Teile Butylacetat
 552,2 Teile Xylol

10 Monomerenzulauf A:

- 130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
 130 Teile Ethylhexylacrylat
 195 Teile Hydroxibutylacrylat
15 312 Teile n-Butylacrylat

Monomerenzulauf B:

- 208 Teile Hexandioldimethacrylat
20 195 Teile Hydroxiethylmethacrylat
 130 Teile Styrol
 6,5 Teile Mercaptoethanol
 0,7 Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

- 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
 130 Teile Butylacetat
 130 Teile Xylol

- 30 Viskosität (original): >40 dPa s (23°C)
 Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 67,5/71,1 mgKOH/g

35

50

1 1.2 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A2)

Vorlage:

- 5 22,7 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)
596,1 Teile Butylacetat
596,1 Teile Xylol

10 Monomerenzulauf A:

- 195 Teile Hydroxibutylacrylat
173,3 Teile Ethylhexylacrylat
15 355,3 Teile n-Butylacrylat

Monomerenzulauf B:

- 208 Teile Hexandioldimethacrylat
20 173,3 Teile Cyclohexylmethacrylat
185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat
6,5 Teile Mercaptoethanol
0,65 Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

- 33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
67,6 Teile Butylacetat
67,6 Teile Xylol

- 30 Viskosität (original): 3,0 dPa s (23°C)
Säurezahl (wässrig/alkoholisch): 75,5/80,4 mgKOH/g

35

1

1.3 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A3)

Vorlag :

5

596,1 Teile Butylacetat

596,1 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

10

65 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat

195 Teile Hydroxibutylacrylat

162,5 Teile Ethylhexylacrylat

312 Teile n-Butylacrylat

15

Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat

162,5 Teile Cyclohexylmethacrylat

20 185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat

22,8 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)

6,5 Teile Mercaptoethanol

0,7 Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)

67,6 Teile Butylacetat

67,6 Teile Xylol

30

Viskosität (original): 11,0 dPa s (23°C)

Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 74,7/71,2 mgKOH/g

35

1

1.4 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A4)

Vorlage:

5

596,1 Teile Butylacetat

596,1 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

10

195 Teile Hydroxibutylacrylat

173,3 Teile Ethylhexylacrylat

355,3 Teile n-Butylacrylat

15 Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat

173,3 Teile Cyclohexylmethacrylat

185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat

20 22,7 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni[®] AK5)

6,5 Teile Mercaptoethanol

0,65 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

25

33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)

67,6 Teile Butylacetat

67,6 Teile Xylol

30 Viskosität (original): 2,4 dPa s (23°C)

Säurezahl (wässrig/alkoholisch): 72,4/70,9 mgKOH/g

35

53

1

1.5 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A5)

Vorlage:

5

32,5 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)
546,9 Teile Butylacetat
546,9 Teile Xylol

10

Monomerenzulauf A:

130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
195 Teile Hydroxybutylacrylat
15 305,5 Teile n-Butylacrylat
130 Teile Ethylhexylacrylat

Monomerenzulauf B:

20 208 Teile Hexandioldimethacrylat
195 Teile Hydroxiethylmethacrylat
123,5 Teile Styrol
6,5 Teile Mercaptoethanol
0,7 Teile Triisodecylphosphit

25

Initiatorzulauf:

65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
130 Teile Butylacetat
30 130 Teile Xylol

Viskosität (original): thixotrop

Säurezahl (wäβrig/alkoholisch): 76,8/78,1 mgKOH/g

35

1

1.6 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A6)

5

Vorlage:

81,3 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni[®] AK5)

531,9 Teile Butylacetat

10 531,9 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

15 130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat

195 Teile Hydroxibutylacrylat

295,8 Teile n-Butylacrylat

130 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat

195 Teile Hydroxiethylmethacrylat

113,5 Teile Styrol

25 6,5 Teile Mercaptoethanol

0,7 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

30 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)

130 Teile Butylacetat

130 Teile Xylol

Viskosität (original): >40 dPa s

35

1 Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 79,1/78,7 mgKOH/g

1.7 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A7)

5 (Vergleich)

Vorlage:

162,5 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)
10 503,5 Teile Butylacetat
503,5 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

15 130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
195 Teile Hydroxibutylacrylat
279,5 Teile n-Butylacrylat
130 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat
195 Teile Hydroxiethylmethacrylat
25 97,5 Teile Styrol
6,5 Teile Mercaptoethanol
0,7 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

30 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
130 Teile Butylacetat
130 Teile Xylol

35

56

- 1 Viskosität (original): >40 dPa s (23°C)
Säurezahl (wässrig/alkoholisch): 70,2/69,9 mgKOH/g

5 1.8 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A8)
(Vergleich)

Vorlage:

- 10 231,9 Teile Butylacetat
231,9 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

- 15 50 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
75 Teile Hydroxibutylacrylat
120 Teile n-Butylacrylat
50 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

- 80 Teile Hexandioldimethacrylat
75 Teile Hydroxiethylmethacrylat
25 50 Teile Styrol
2,5 Teile Mercaptoethanol
0,25 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

- 30 13 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
26 Teile Butylacetat
26 Teile Xylol

35

1 Viskosität (original): >26 dPa s (23°C)
Säurezahl (wäbrig/alkoholisch): 75/77 mgKOH/g

5 2. Herstellung eines Polyesterharzes

In einem 4-Liter-Polykondensationskessel mit Rührer, dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden 488 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid, 515
10 Teile 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 752 Teile Trimethylolpropan, 72,5 Teile Neopentylglykol, 82,8
Teile Methyldiethanolamin, 200 Teile Isononansäure, 77 Teile Benzoesäure, 88 Teile Xylol und
1,14 Teile Triisodecylphosphit gegeben und langsam
15 aufgeheizt. Es wird bei einer Temperatur von max. 190°C bis zu einer Säurezahl von 20 mgKOH/g und einer Viskosität von 2,0 dPas (50 %ig in Butylglykol) kondensiert, anschließend wird gekühlt und
bei 130°C mit 886 Teilen Xylol angelöst. Nach weiterem
20 Kühlen auf 50°C werden nun zu dieser Lösung 321,3 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1,12
Teile Triisodecylphosphit gegeben. Die Addition des Anhydrides erfolgt bei max. 50°C bis eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine Viskosität von 2,4
25 dPas (50 %ig in Butylglykol) erreicht ist. Danach wird mit 377 Teilen Xylol und 147 Teilen sek. Butanol angelöst.

Der so erhaltene Polyester hat einen Festkörper von 61,5 %, eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine
30 Viskosität von 13,5 dPas (original).

1 Herstellung einer Härterlösung 1

- 5 63,8 Teile eines handelsüblichen, aliphatischen Epoxidharzes mit einem Molgewicht von ca. 1200 und einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 250 - 550 auf der Basis eines zweikernigen Melaminharzes, umgesetzt mit Acrylamid und anschließender Epoxidierung der Acryl-Doppelbindungen (Handelsprodukt Monsanto LSE 4114 der Firma Monsanto) und 36,2
10 Teile Methoxipropanol werden gemischt.

Herstellung einer Lackverdünnung 1

- 15 50 Teile Methoxipropanol, 25 Teile 1-Methoxypropylacetat-2 und 25 Teile n-Butanol werden gemischt.

Beispiele 1 bis 6

- 20 53 Teile der Copolymerisationslösungen A1 oder A2 oder A3 oder A4 oder A5 oder A6, 27 Teile des Polyesterharzes 1, 1 Teil eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis Benzotriazol (Handelsprodukt Tinuvin^R 900 der Firma Ciba Geigy), 1 Teil
25 eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins (Handelsprodukt Tinuvin[®] 440 der Firma Ciba Geigy) und 18 Teile Methoxipropanol werden nacheinander mit einem
30 Dissolver verrührt.
Kurz vor der Applikation des Klarlackes werden 50 Teile der Härterlösung 1 und 30 Teile Lackverdünnung 1 zugemischt. Die Zusammensetzung der Klarlacke ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die so her-

35

1 gestellten Lackmischungen wurden als Klarlack nach
dem Naß-in-Naß-Verfahren auf einen handelsüblichen
konventionellen Silbermetall-Basislack (Basis
5 Polyesterharz, Melaminharz und Celluloseacetobuty-
rat, Handelsprodukt AE 54 der Firma BASF Lacke +
Farben AG; Trockenfilmschichtdicke $20 \pm 5 \mu\text{m}$) mit
einer Trockenfilmschichtdicke von $50 \pm 10 \mu\text{m}$
appliziert.

10 Die so erhaltenen Beschichtungen wurden sofort auf
Trocknung geprüft (berührtrocken). Für die weite-
ren Prüfungen wurden zunächst alle Tafeln 1 h bei
Raumtemperatur und 30 min bei 60°C getrocknet.

15 Nach 24 h weiterer Trocknung bei Raumtemperatur
wurde die Pendelhärte nach König, die Benzin-
festigkeit mit Hilfe des Gasspilttestes sowie die
Haftung mit Hilfe des Abklebetestes bestimmt. Nach
7-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden die
20 Elastizität mittels der Erichsen-Tiefung, die Wit-
terungsbeständigkeit mit Hilfe des Volvo-Tests so-
wie die Kratzfestigkeit der resultierenden Be-
schichtungen bestimmt. Ferner wurden die in Ta-
belle 3 angegebenen Prüfungen durchgeführt.

25 Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die Herstellung, Applikation, Aushärtung und Prü-
fung der Klarlacke der Vergleichsbeispiele 1 bis 3
30 erfolgte analog zu den Beispielen 1 bis 6. Der
Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 unterscheidet
sich von denen der Beispiele 1 bis 6 lediglich da-
durch, daß statt eines erfindungsgemäßen Copolyme-
risats (A) nun ein siloxangruppenhaltiges Copoly-

35

1 merisat (A7) mit einem zu hohen Gehalt an Polysiloxanmakromonomer a_1 eingesetzt wurde.

Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 2 unterscheidet sich von denen der Beispiele 1 bis 6 dadurch,
5 daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats (A) nun ein siloxangruppenfreies Copolymerisat (A8) eingesetzt wurde. Ferner ist der Zusatz von 0,01 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klarlackes einschließlich Härterlösung 1 und Verdünnung 1, eines Fluortensids als Verlaufsmittels erforderlich.

Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 3 unterscheidet sich von denen der Beispiele 1 bis 6 dadurch,
15 daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats (A) nun ein siloxangruppenfreies Copolymerisat (A8) eingesetzt wurde. Ferner wurden dem Klarlack 0,1 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klarlackes, eines handelsüblichen Silikon-Additivs (Handelsprodukt Tegoglide® 410 der Firma
20 Tegochemie Essen) zugesetzt.

Die Zusammensetzung der Klarlacke ist in Tabelle 2 angegeben. Die Prüfergebnisse der Beschichtungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

25

30

35

Tabelle 1: Zusammensetzung (in Gew.-%) und Kennzahlen der Copolymerisate A1 bis A8

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Dimethylaminoethylmethacrylat	10,0	-	5,0	-	10,0	10,0	10,0	10,0
Ethylhexylacrylat	10,0	13,3	12,5	13,3	10,0	10,0	10,0	10,0
Hydroxibutylacrylat	14,9	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
n-Butylacrylat	23,9	27,4	24,0	27,4	23,5	22,75	21,5	24,0
Hexandioldimethacrylat	15,9	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Hydroxiethylmethacrylat	14,9	14,3	14,3	14,3	15,0	15,0	15,0	15,0
Styrol	10,0	-	-	-	9,5	8,75	7,5	10,0
Cyclohexylmethacrylat	-	13,3	12,5	13,3	-	-	-	-
Siloxanmakromonomer	0,4	0,7	0,7	0,7	1,0	2,5	5	-
OHZ (Zwischenprodukt) (mgKOH/g)	115,3	114,2	115,1	115,1	115,3	115,3	115,3	119,8
OHZ (End) (mgKOH/g)	27,3	22,2	25,3	25,2	23,6	25,9	26,0	39,4
Säurez.(End) (mgKOH/g) wässrig	67,5	75,5	74,7	72,4	79,1	76,8	70,2	70,0
Säurez. (End) (mgKOH/g) alkoholisch	71,1	80,4	71,2	70,9	78,7	78,1	69,9	70,4
Aminzahl (End) (mgKOH/g)	28,5	-	14,0	-	27,6	27,9	27,8	27,6
Siloxan in	Vorl.	Vorl.	Zul.	Zul.	Vorl.	Vorl.	Vorl.	-

1 Tabelle 2: Klarlackzusammensetzungen in Teilen

Beispiel	1	2	3	4	5	6	V1	V2	V3
5 Cop. A1	53								
Cop. A2		53							
Cop. A3			53						
Cop. A4				53					
Cop. A5					53				
10 Cop. A6						53			
Cop. A7							53		
Cop. A8								53	53
Polyester	27	27	27	27	27	27	27	27	27
Tinuvin® 900	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15 Tinuvin® 440	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Methoxi-									
propanol	18	18	18	18	18	18	18	17,99	17,9
Fluortensid	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
Silikon	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
20 Härterlösg.1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Verdünnung 1	30	30	30	30	30	30	30	30	30

25 Alle Klarlacke wurden mit der Verdünnung 1 auf eine
 Spritzviskosität von 18 - 20 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher
 bei 23°C eingestellt. Der Festkörpergehalt der Klarlacke
 bei Spritzviskosität lag bei 40 - 45 %.

30

35

30
25
20
15
10
5
1
Tabelle 3: Prüfergebnisse

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Pendelhärte (s) 1)						
Berührtrocken (min.)	76	67	63	60	70	75
Ablebetest 2)	20	30	60	75	20	20
Gaspilltest 3)	3	3	1	0	3	3
Gaspilltest 10 Rd Volvo	10	10	10	10	10	10
Erichsentiefung (mm)	9	9	-9)	-9)	9	10
Volvo-Test 4)	6	6	6	5	6	6
10 Runden	m3 gl	m4 gl	m5 g2	m5 g3	m2 gl	m1 gl
Kratzfestigk. 5)	g.l.a.	l.a.	s.a.	s.a.	g.l.a.	g.l.a.
Randwinkel 6) (°)	l.m.	m.	m.	s.m.	l.m.	l.m.
Überlackierbarkeit 7)	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90
Verlauf	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.	i.O.	i.O.
DOI 8)	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.	i.O.	l.g. 10)
Trübung	93	94	90	90	93	94
	keine	keine	leicht	leicht	leicht 11)	stark 12)

9) Nicht mehr auswertbar, gestörte Oberfläche

10) Verlauf leicht gestört

11) Trübung verschwindet nach Umrühren

12) Trübung wird geringer nach Umrühren

Tabelle 4: Prüfergebnisse

	V1	V2	V3
Pendelhärte (s) 1)	-9)	71	70
Berührtrocken (min.)	-	45	45
Ablebetest 2)	-	1	1
Gasspilltest 3)	-	5	5
Gasspilltest 10 Rd Volvo	-	4	5
Erichsentiefung (mm)	-	4,5	5
Volvo-Test 4)	-	m5 g3	m5 g3
10 Runden	-	s.a.	s.a.
Kratzfestigk. 5)	-	s.m.	m.
Randwinkel 6) (°)	-	75-85	80-90
Überlackierbarkeit 7)	-	n.i.O.	i.O.
Verlauf	-	i.O.	i.O.
DOI	-	81	82
Trübung	-	keine	keine

1 Erläuterungen zu Tabelle 3 und Tabelle 4:

- 5 1) Pendelhärte nach König in s
- 2) Tesakrepp[®] 4330 wird auf den Film geklebt und
nach 1 h entfernt. Die Markierung wird visuell
beurteilt:
3 = keine Markierung, 2 = leichte Markierung,
10 1 = Markierung, 0 = starke Markierung
- 3) 5 ml handelsübliches Superbenzin werden auf
die 45° schräg gestellte Festplatte gegeben.
Nach 5 min wird die Markierung beurteilt: 1 =
15 sehr starke Markierung, 10 = keine Markierung.
Dieser Test wird an Tafeln, die 1 h bei RT, 30
min 60°C und 24 h bei RT getrocknet wurden
durchgeführt. Ferner wird dieser Test an Ta-
feln wiederholt, die 10 Belastungsrunden im
20 Volvo-Test ausgesetzt waren.
- 4) Die Testbleche werden 10 Belastungsrunden aus-
gesetzt, wobei eine Runde sich folgendermaßen
zusammensetzt: 4 h Lagerung bei 50°C, an-
25 schließend 2 h Lagerung bei 35°C und 100 %
rel. Luftfeuchte, anschließend 2 h Lagerung
bei 35°C, 100 % rel. Luftfeuchte und 2 l SO₂
auf 300 l Luft und schließlich 16 h Lagerung
30 bei - 30°C.
Danach wird der Blasengrad nach DIN 53 209 und
beurteilt: g.l.a. = glanz leicht angequollen,
l.a. = leicht angequollen, s.a. = stark ange-
quollen.

35

- 1
- 5) 250 g Seesand werden aus 1 m Höhe auf eine 45°
schräg gestellte Testtafel auf eine Fläche von
5 x 5 cm aufgegeben. Anschließend wird die
5 Markierung beurteilt: l.m. leicht markiert, m
= markiert, s.m. = stark markiert.
- 6) Die Randwinkelmessung erfolgte am Wasser-
10 tropfen.
- 7) Die Prüftafeln werden 1 h bei RT, 30' bei 60°C
und 24 h bei Raumtemperatur (RT) getrocknet.
Dann wurde mit Schleifpapier 600 trocken die
15 obere Hälfte der Prüftafeln angeschliffen.
Dann wurde die linke Hälfte (geschliffener und
ungeschliffener Teil) mit einem handelsübli-
chen konventionellen Basislack auf Basis Poly-
20 esterharz, Melaminharz und Celluloseacetobuty-
rat (AE 54 der Firma BASF Lacke + Farben AG,
Münster) überspritzt. Anschließend wurde das
gesamte Testblech mit dem jeweiligen Klarlack
überzogen (Trockenfilmschichtdicke 50 - 60
25 µm). Die Tafel wurde dann 30 min. bei 60°C ge-
trocknet. Anschließend wurde die Beschichtung
visuell beurteilt: i.O. = in keinem Bereich
sind Anquellungen zu beobachten.
- 8) Gemessen mit dem Gerät 1792 der Firma ATI
30 Systems Inc., 32355 Howard Ave. Madison
Heights, Michigan, USA
- 9) Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 ist
35

1 sehr stark trübe. Beim Aufspritzen erhält man
sehr stark gestörte Oberflächen. Weitere Prü-
fungen wurden daher nicht durchgeführt.

5 Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Der Vergleich der Beispiele 1 bis 6 mit den Ver-
gleichsbeispielen 1 bis 3 zeigt, daß durch den
Einbau geringer Mengen des Polysiloxanmakromono-
mers a_1 die Benzinfestigkeit der resultierenden
Beschichtungen deutlich verbessert wird. Auch die
Benzinfestigkeit der resultierenden Beschichtun-
gen nach Belastung (10 Runden im Volvo-Test) ist
deutlich verbessert. Ferner sind auch die Kratz-
festigkeit und Oberflächenglätte der resultieren-
den Beschichtung deutlich verbessert.

Der Vergleich des Beispiels 1 mit dem Ver-
gleichsbeispiel 2 zeigt außerdem, daß durch den
Einbau geringer Mengen des Polysiloxanmakromono-
mers a_1 die Überlackierbarkeit der resultierenden
Beschichtungen bereits nach 24 h Lagerung bei
Raumtemperatur erreicht ist, daß der Decklack-
stand verbessert ist und daß die Kurzzeitbewitte-
rungsergebnisse im Volvotest von einem nicht ak-
zeptablen Niveau auf ein akzeptables Niveau ver-
bessert werden.

Der Vergleich der Beispiele 2 und 4 sowie der
Beispiele 5 und 6 zeigt ferner, daß vorteilhaf-
terweise das Polysiloxanmakromonomer a_1 bei der
Herstellung des Copolymerisats A vorgelegt wird,
daß aber auch akzeptable Resultate erhalten wer-
den, wenn das Polysiloxanmakromonomer a_1 mit den
übrigen Monomeren zudosiert wird.

35

1 Patentansprüche:

5 1. Überzugsmittel, das als Bindemittel mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und als Härter mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel

10 A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung
15 des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a_1 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,
20 und/oder

25 B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren,
30 eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a_1 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,

35

1

C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und

5

D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze enthält.

10 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) hergestellt worden ist unter Verwendung von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) bzw. (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a_1 .

15

20 3. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) hergestellt worden ist unter Verwendung von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) bzw. (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a_1 .

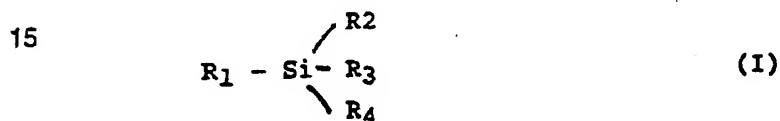
25

30 4. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) hergestellt worden ist unter Verwendung von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstel-

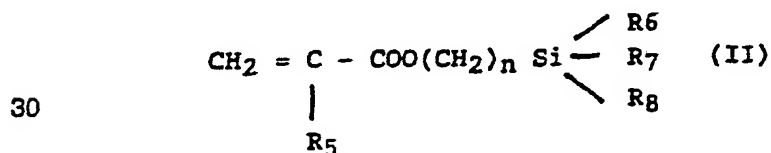
35

1
lung des Copolymerisats (A) eingesetzten Mono-
meren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakro-
monomerer a_1 .

5
5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatco-
polymerisat (A) und/oder (B) hergestellt wor-
den ist unter Verwendung eines oder mehrerer
10 Polysiloxanmakromonomerer a_1 , die hergestellt
worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999
Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch
die Formel (I)



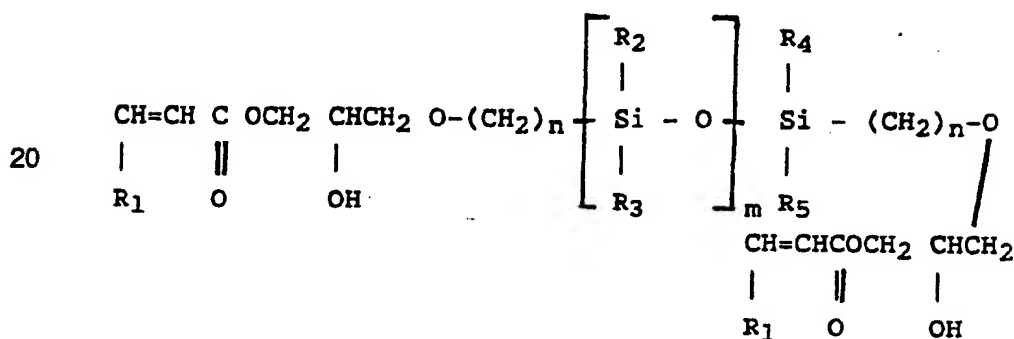
20 in welcher R_1 eine aliphatische Kohlenwasser-
stoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen
Phenylrest darstellt und R_2 , R_3 und R_4 jeweils
für einen Halogenrest oder einen Alkoxirest
25 stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbin-
dung (2), dargestellt durch die Formel (II)



35 in welcher R_5 ein Wasserstoffatom oder einen

1 Methylrest darstellt, R_6 , R_7 und R_8 jeweils
für Halogen, OH oder einen Alkoxirest mit 1
bis 4 C-Atomen der eine aliphatische Kohlen-
wasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen,
5 wobei wenigstens einer der Reste R_6 , R_7 oder
 R_8 Halogen, OH oder eine Alkoxigruppe ist und
n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

10 6. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatco-
polymerisat (A) und/oder (B) hergestellt wor-
den ist unter Verwendung eines oder mehrerer
15 Polysiloxanmakromonomerer a_1 , die



mit

30 $R_1 = H \text{ oder } CH_3$

R₂, R₃, R₄, R₅ = gleiche oder verschiedene
aliphatische Kohlenwasser-
stoffreste mit 1 bis 8

1

C-Atomen, insbesondere
Methyl, oder Phenylrest

5

n = 2 bis 5, bevorzugt 3
m = 8 bis 30

10

7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatco-
polymerisat (A) eine Säurezahl von 40 bis
150 mgKOH/g und eine Aminzahl von 0 bis 100
mgKOH/g und/oder eine OH-Zahl von 0 bis
110 mgKOH/g aufweist.

15

8. Überzugsmittel nach Anspruch 7, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat (A)
eine Säurezahl von 60 bis 120 mgKOH/g und/oder
eine Aminzahl von 10 bis 70 mgKOH/g und/oder
eine OH-Zahl von 20 bis 90 mgKOH/g aufweist.

20

9. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
8, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxyl-
gruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) er-
hältlich ist durch Copolymerisation von

25

a₁) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis
0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Poly-
siloxanmakromonomerer a₁,

30

a₂) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30
Gew.-%, eines oder mehrerer carboxyl-
gruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter
Monomerer,

35

- 1 a₃) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30
Gew.-%, eines oder mehrere vinylaromati-
scher Kohlenwasserstoff ,
- 5 a₄) 0 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis
60 Gew.-%, eines oder mehrerer hydroxyl-
gruppenhaltiger, ethylenisch ungesättig-
ter Monomerer,
- 10 a₅) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20
Gew.-%, eines oder mehrerer Monomerer mit
mindestens zwei polymerisierbaren, ethy-
lenisch ungesättigten Doppelbindungen und
- 15 a₆) 0 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer ande-
rer ethylenisch ungesättigter copolymeri-
sierbarer Monomerer,
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Kom-
ponenten a₁ bis a₆ jeweils 100 Gew.-% beträgt
20 und wobei die Einsatzmengen der Komponenten
a₂ und a₄ nicht beide gleichzeitig Null sein
dürfen, und ggf. dieses in der ersten Stufe
erhaltene Copolymer - falls es Hydroxylgrup-
pen enthält - mit Carbonsäureanhydriden umge-
25 setzt worden ist, wobei die Menge an einge-
setzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wor-
den ist, daß das entstehende Copolymer (A)
die gewünschte Säurezahl aufweist.
- 30 10. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Binde-
mittel eine Mischung enthält aus
- 35

- 1 I.) 10 bis 95 Gew.-% mindestens carboxyl-
gruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats
(A) und
- 5 II.) 90 bis 5 Gew.-% mindestens eines
carboxyl- und aminogruppenhaltigen Poly-
esters (C) mit einer Säurezahl von 10
bis 160 mgKOH/g, bevorzugt 20 bis 120
10 mgKOH/g und einer Aminzahl von 0 bis 90,
bevorzugt 10 bis 60 mgKOH/g, der erhält-
lich ist durch Umsetzung von
- 15 P1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydri-
den, ggf. zusammen mit Monocarbon-
säuren,
- P2) Polyolen, ggf. zusammen mit Mono-
olen, und ggf.
- 20 P3) weiteren modifizierenden Komponenten
und ggf.
- 25 P4) einer mit dem Reaktionsprodukt aus
P1, P2 und ggf. P3 reaktionsfähigen
Komponente,
mit der Maßgabe, daß das Endprodukt tertiäre
Aminogruppen enthält, die aus der Komponente
P1 und/oder P2 und/oder P4 stammen, wobei die
30 Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (I)
und (II) jeweils 100 Gew.-% beträgt.
11. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
10, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugs-
35

1
mittel als Bindemittel die Komponente A und
ggf. die Komponente C sowie als Härter (D)
polar Epoxide auf der Basis eines Um-
5 setzungsproduktes von Melaminharzen mit
Acrylamid unter anschließender Epoxidierung
der Acryl-Doppelbindung enthält.

12. Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln
nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem
10 mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Poly-
mer als Bindemittel, mindestens ein Epoxid-
harz als Härter, ein oder mehrere organische
Lösemittel, ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe
sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe
15 gemischt und ggf. dispergiert werden, dadurch
gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Über-
zugsmittel

20 A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges
Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich
ist durch Lösungspolymerisation unter Ver-
wendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung
des Copolymerisats (A) eingesetzten Mono-
25 meren, eines oder mehrerer Polysiloxanma-
kromonomerer al mit einem zahlenmittleren
Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im
Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättig-
ten Doppelbindungen pro Molekül,
30 und/oder

B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acry-
latcopolymerisat (B), das erhältlich ist

35

- 1 durch Lösungspolymerisation unter Verwen-
dung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht der zur Herstellung des
5 Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren,
eines oder mehrerer Polysiloxanmakromono-
merer a_1 mit einem zahlenmittleren Moleku-
largewicht von 1000 bis 40000 und im Mit-
tel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten
10 Doppelbindungen pro Molekül,
- C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxyl-
gruppenhaltige Additions- und/oder Konden-
sationsharze und
- 15 D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze
eingesetzt werden.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige
Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxid-
gruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) durch
Lösungspolymerisation bei Temperaturen zwi-
25 schen 90 und 160°C unter Verwendung eines
oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren her-
gestellt werden, indem
- 1.) mindestens 10 Gew.-% der Gesamtmenge des
30 Polysiloxanmakromonomers a_1 vorgelegt
werden und
- 2.) die anderen Monomeren und der ggf. vor-
handene Rest des Polysiloxanmakromonomers
- 35

1 a_1 zudosiert werden.

- 5 14. Verfahren n nach Anspruch 13, dadurch g kenn-
zeichnet, daß 100 Gew.-% der Gesamtmenge des
Polysiloxanmakromonomers und ggf. mindestens
60 Gew.-% der Gesamtmenge des Vinylesters von
in α -Stellung verzweigten, aliphatischen Mo-
10 nocarbonsäuren mit 5 bis 15 C-Atomen je Mole-
kül vorgelegt werden.
- 15 15. Verfahren zum Beschichten von Substraten, da-
durch gekennzeichnet, daß ein Überzugsmittel
nach einem der Ansprüche 1 bis 11 aufgebracht
wird.
- 20 16. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der
Ansprüche 1 bis 11 für die Autoreparatur-
lackierung.
- 25 17. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der
Ansprüche 1 bis 11 als Klar- oder Decklack,
insbesondere als Klarlack für die Mehr-
schichtmetallic-Lackierung.

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/01100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ : C09D 151/08; //(C09D 151/08,133:06)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ : C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 358 153 (KANSAI PAINT KK) 14 March 1990, cited in the application see claims 1,7	1
A	DE, A, 3 807 571 (KANSAI PAINT KK) 22 September 1988, cited in the application	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 1992 (01.09.92)

Date of mailing of the international search report

4 September 1992 (04.09.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT-APPLICATION NO. EP 9201100
SA 59966**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 01/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0358153	14-03-90	JP-A- 2160879	20-06-90
		US-A- 5051473	24-09-91
DE-A-3807571	22-09-88	JP-A- 63221123	14-09-88
		GB-A, B 2202538	28-09-88
		US-A- 4895910	23-01-90

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C09D151/08; //(C09D151/08,133:06)		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 358 153 (KANSAI PAINT KK) 14. März 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,7	1
A	DE,A,3 807 571 (KANSAI PAINT KK) 22. September 1988 in der Anmeldung erwähnt	1
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts	
01. SEPTEMBER 1992	- 4. 09. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	Dieter Schüller <i>Schüller</i>	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201100
SA 59966

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01/09/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0358153	14-03-90	JP-A- 2160879 US-A- 5051473	20-06-90 24-09-91
DE-A-3807571	22-09-88	JP-A- 63221123 GB-A, B 2202538 US-A- 4895910	14-09-88 28-09-88 23-01-90

EPO FORM P0073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

